

[11] **Patent/Publication Number: JP2001233992A**

[43] **Publication Date: Aug, 28 2001**

---

[54] **MOLDING AUXILIARY, ITS MANUFACTURING METHOD, AND POLYMERIC COMPOSITE COMPOUNDED WITH HOLDING AUXILIARY**

[72] **Inventor(s):**

ODA TATSUAKI; ,  
NOMURA MAKIO; ,  
ITO HISAKUNI; ,

[71] **Assignee/Applicant:**

ISHIZUKA GLASS; ,

[30] **Priority:**

JP Feb, 21 2000 JP200043187A

[21] **Application Number: JP200043187A**

[22] **Application Date: Feb, 21 2000**

[51] **Int. Cl.<sup>8</sup>:** C01B0033113 C01F000514 C01F000702 C08J000318 C08K000906 C08L002310  
C08L010100

[57] **ABSTRACT**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a molding auxiliary at a low cost which can effectively plasticize resin materials in a reduced amount to be added in molding polymeric materials or the like.

**SOLUTION:** The molding auxiliary particle 10 is constituted of a composite composition 2 comprising a silicon component and/or a metallic component and oxygen compounded with a supporting material particle 1, and can lower the melting temperature of a polymeric material or the viscosity of the polymeric material at a predetermined temperature in the plasticization step in molding the polymeric material.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO&Japio

\* \* \* \* \*

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-233992

(P2001-233992A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	4 F 0 7 0
C 0 1 B 33/113		C 0 1 B 33/113	Z 4 G 0 7 2
C 0 1 F 5/14		C 0 1 F 5/14	4 G 0 7 6
7/02		7/02	D 4 J 0 0 2
C 0 8 J 3/18	C E S	C 0 8 J 3/18	C E S

審査請求 未請求 請求項の数26 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-43187(P2000-43187)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000.2.21)

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市中昭和区高辻町11番15号

(72) 発明者 小田 達明

愛知県名古屋市中昭和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(72) 発明者 野村 牧夫

愛知県名古屋市中昭和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

最終頁に続く

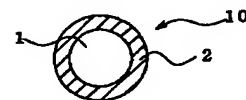
(54) 【発明の名称】 成形助剤、その製造方法、及びそれを複合化した高分子複合体

(57) 【要約】

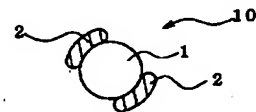
【課題】 高分子材料の成形時等において、低添加量で樹脂材料を効果的に可塑化可能な成形助剤を安価に提供する。

【解決手段】 成形助剤粒子10は、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する複合組成物2が担持材料粒子1に複合化された構成を有し、高分子材料の成形時の可塑化工程において、該高分子材料の熔融温度を低下させる、もしくは所定の温度での高分子材料の粘度を低下させることができる。

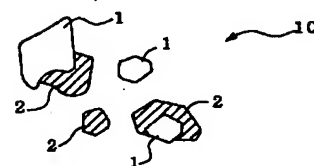
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料を成形する際に配合することにより、該高分子材料を可塑化して成形加工性を向上させる成形助剤であって、

珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを少なくとも含有する複合組成物を、担持材料粒子に複合化させた構成を有することを特徴とする成形助剤。

【請求項 2】 前記担持材料粒子は、無機材料系粒子又は金属材料系粒子である請求項 1 記載の成形助剤。

【請求項 3】 前記無機材料系粒子は、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくともいずれかを主成分とするものである請求項 1 又は 2 に記載の成形助剤。

【請求項 4】 平均粒径が 0.05～500  $\mu\text{m}$  の粒状形態で構成される請求項 2 又は 3 に記載の成形助剤。

【請求項 5】 前記担持材料粒子は、前記高分子材料と同材質及び／又は異材質の高分子材料粒子である請求項 1 記載の成形助剤。

【請求項 6】 前記高分子材料粒子は、熱可塑性高分子材料からなる請求項 5 記載の成形助剤。

【請求項 7】 平均粒径が 0.1～10 mm の粒状形態で構成される請求項 5 又は 6 に記載の成形助剤。

【請求項 8】 高分子材料を成形する際に配合することにより、該高分子材料を可塑化して成形加工性を向上させる成形助剤であって、

珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを少なくとも含有する複合組成物により構成されることを特徴とする成形助剤。

【請求項 9】 前記複合組成物は、平均粒径が 0.005～500  $\mu\text{m}$  の粒状組成物として構成される請求項 8 記載の成形助剤。

【請求項 10】 前記複合組成物には、炭素成分が含有されている請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の成形助剤。

【請求項 11】 粘度評価試験として、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の成形助剤 30～60 重量部をポリプロピレン 100 重量部に配合し、これを 180℃ の条件にて測定した粘度の値が、前記ポリプロピレンの 180℃ における粘度の値の 10～95% となることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の成形助剤。

【請求項 12】 請求項 1～7, 10, 11 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法であって、

金属元素及び／又は Si の無機化合物を溶媒中に分散及び／又は溶解させたゾル状組成物を担持材料粒子と接触させる工程と、前記ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含み、前記ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物を前記担持材料粒子と複合化させて成形助剤を得ることを特徴とする成形助剤の製造方法。

【請求項 13】 前記担持材料粒子と前記ゾル状組成物との混合物を作る混合工程と、その混合物から前記溶媒

を蒸発させて乾燥組成物となす乾燥工程とを含む請求項 12 記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 14】 前記ゾル状組成物は、金属元素及び／又は Si のアルコキシドを加水分解することにより製造される請求項 12 又は 13 に記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 15】 前記ゾル状組成物を作るための溶媒はアルコールである請求項 12 ないし 14 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 16】 前記ゾル状組成物を作るための溶媒配合量が 25～98 重量%であり、前記アルコキシドの配合量が 0.5～40 重量%である請求項 14 又は 15 に記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 17】 前記アルコキシドは、Si 及び／又は Ti を必須成分とするものである請求項 14 ないし 16 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 18】 前記ゾル状組成物に、無機酸又は有機酸の金属塩が配合される請求項 12 ないし 17 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 19】 前記金属塩のカチオン金属元素は、Cu、Al、Zn、Ni、Fe、Ti 及び Zr の 1 種又は 2 種以上を含有する請求項 18 記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 20】 前記無機酸は、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、及び炭酸の 1 種又は 2 種以上である請求項 18 又は 19 に記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 21】 前記ゾル状組成物中の前記金属塩の配合量が 95 重量%以下とされている請求項 18 ないし 20 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 22】 前記ゾル状組成物において、前記アルコキシドの重量配合率を WA、前記金属塩の重量配合率を WB としたときに、WA/WB が 0.01～3.0 の範囲にて設定される請求項 18 ないし 21 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 23】 前記ゾル状組成物は、前記溶媒としてのアルコールを 25～98 重量%と、前記アルコキシドとしてのシリコンアルコキシドを 0.5～40 重量%と、前記金属塩としての硝酸金属塩を 5～95 重量%と、水 0.1～20 重量%とが配合されたものが使用される請求項 21 又は 22 に記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 24】 前記無機酸の金属塩は結晶水を含む水和物として構成されるものであって、前記ゾル状組成物は、前記溶媒としてのアルコールを 25～98 重量%と、前記アルコキシドとしてのシリコンアルコキシドを 0.5～40 重量%と、前記金属塩としての硝酸金属塩を 5～95 重量%とが配合されたものが使用される請求項 21 又は 22 に記載の成形助剤の製造方法。

【請求項 25】 請求項 8 ないし 10 のいずれかに記載の成形助剤の製造方法であって、金属元素及び／又は Si のアルコキシドを溶媒中に分散

及び／又は溶解させたゾル状組成物を乾燥させて、ゲル状の成形助剤を得ることを特徴とする成形助剤の製造方法。

【請求項26】 請求項1ないし11のいずれかに記載の成形助剤が、基質となる高分子材料に対し複合化された高分子複合体であって、その基質としての高分子材料を軟化させて所期の二次形状に再成形するための仮成形体として使用されることを特徴とする高分子複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子材料を成形する際に配合することにより、該高分子材料を可塑化して成形加工性を向上させる成形助剤に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂材料は、化学的、物理的に優れた性能を有し、成形性及び加工性にも優れていることにより、広範囲な分野で使用され、需要が伸びている。ところで、樹脂材料の成形工程は、例えば可塑化（溶かす）工程、賦形（流す）工程、冷却（固める）工程から構成される。そして、樹脂材料に熱をかけて可塑化する工程においては、該樹脂材料に例えば可塑剤（成形助剤）を添加して、その熔融温度を低下させたり、所定の加熱温度における粘度を低下させたりすることが一般的に行われている。

【0003】特に樹脂にフィラーを添加し、新たな特性を発現する複合材料において、つまり無機物を成形前の高分子材料に添加することにより、押出、射出成形等の成形時の粘度が上昇したり、流動特性が変化したりして作業性が悪くなる場合が多い。

【0004】可塑剤としては、有機系等の種々のものが採用されており、要求される性質は、対象となる樹脂材料にもよるが、1) 樹脂（高分子材料）との相溶性がよい、2) 沸点が高くあまり蒸発しない、3) 無色、無臭、無害、4) 熱、光、薬品等に安定、等がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、可塑剤としては種々のものが市販されているが、上記1)～4)の要件を満たすものは比較的高価なものが多く、また、多量添加が必要なものも多い。本発明の課題は、そのような現状を鑑みて、低添加量で樹脂材料を効果的に可塑化可能な成形助剤を安価に提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の成形助剤の第1の構成は、高分子材料を成形する際に配合することにより、該高分子材料を可塑化（例えば内部可塑化）して成形加工性を向上させるものであって、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを少なくとも含有する複合組成物を、担持材料粒子に複合化させた構成を有することを特徴とする。

【0007】このような構成の成形助剤は、上記高分子材料に対する可塑剤として作用し、成形時の可塑化工程において、高分子材料の熔融温度を低下させる、もしくは所定の温度での高分子材料の粘度を低下させることが可能となる。これにより低い温度での成形が可能となつて、成形型（金型）の寿命を向上させることが可能となるとともに、高分子材料の化学的、物理的性能の低下を防止ないし抑制することが可能となる。また、所定の成形温度（一般的な樹脂の成形温度）で成形を行う場合には、高分子材料の粘度低下のため、成形時の圧縮力等を小さくすることができ、その駆動エネルギー（油圧ポンプ等の駆動エネルギー）を低減させることが可能である。

【0008】また、上記のように珪素成分及び／又は金属成分を少なくとも含有するため、当該成形助剤の沸点は高く、無色、無臭、無害で、且つ熱、光、薬品等に安定な成形助剤となる。さらに、珪素成分及び／又は金属成分に加えて酸素を含み、それら成分が、成形温度よりも高温（例えば樹脂の燃焼温度等）において、珪素成分又は金属成分の酸化によりガラス質セラミックを生じるため、当該成形助剤は不燃性を示す。このように、本発明の成形助剤は上述した可塑剤に要求される性質を含み、且つ後述するように比較的簡便に製造することが可能なため、これを安価に提供することが可能である。なお、上記金属成分としては、例えばTi、Cu、Al、Zn、Ni及びZr、あるいはその他の遷移金属元素の1種又は2種以上を採用することができる。

【0009】上記担持材料粒子は、無機材料系粒子又は金属材料系粒子とすることができ、例えば、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムの少なくともいずれかを主成分として構成できる。この場合、無機又は金属材料系粒子は沸点が高く、熱、薬品等にも安定で不燃性であるため、成形助剤も該性質を具備したものとなる。なお、その他の担持材料粒子としては、例えば、水和金属化合物、白雲母、金雲母、黒雲母、絹雲母等の雲母類、カオリン、滑石、沸石、ホウ砂、ダイアスポア、ペーサイト、石膏等の鉱物類、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化珪素等の金属酸化物、炭酸カルシウム等の金属化合物、赤燐、ポリリン酸アンモニウム等のリン系化合物、窒素系化合物等に代表される無機材料系粒子、及びリン系、シリコン系、窒素系の有機材料系粒子、さらには金属粉末粒子等を用いることができる。

【0010】担持材料粒子として無機材料系粒子又は金属材料系粒子を用いた場合、平均粒径が0.05～500 $\mu$ mの粒状形態として成形助剤を構成することができる。成形助剤の平均粒径が0.05 $\mu$ m未満の場合、当該成形助剤粒子の製造が困難になる場合がある他、成形助剤を高分子材料へ配合し、これを成形した高分子成形体において成形助剤の偏在が生じる場合があるため、高分子材料の性能がその偏在領域において低下したりする

場合がある。また、 $500\mu\text{m}$ を超える場合、配合した成形助剤粒子の分布が不均一になる場合がある他、高分子材料の特性、例えば流動性等の性質が低下したり、高分子成形体が外観不良を起こしたりする場合がある。なお、無機材料系粒子又は金属材料系粒子を用いた場合の成形助剤の平均粒径は、好ましくは $0.1\sim 300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度とすることができる。

【0011】担持材料粒子としての無機材料系粒子又は金属材料系粒子の平均粒径は例えば $0.05\sim 500\mu\text{m}$ とすることができ、その担持材料粒子に複合化される上記複合組成物は例えば $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度の被膜として形成することができるため、当該成形助剤の平均粒径は担持材料粒子の平均粒径とほぼ同じとなる。

【0012】なお、平均粒径の測定は、例えばレーザー回折式粒度計を用いることができる。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と、孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのか互いに区別されない。したがって、該方法で測定した平均粒径は、凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義に含めた二次粒子の平均粒径を反映した値となる。

【0013】一方、担持材料粒子は、基質としての高分子材料（以下、高分子材料基質ともいう）と同材質及び／又は異材質の高分子材料粒子とすることができる。特に、高分子材料粒子としては熱可塑性高分子材料を用いることができる。担持材料粒子として高分子材料粒子を用いると、成形する際の高分子材料基質とのなじみ（例えば有機分の残留による親和性、すなわち相溶性）がよいため、当該成形助剤が高分子材料基質に対してより均一に混入（分散）されることとなり、該高分子材料基質を一層効果的に可塑化することが可能となる。

【0014】高分子材料粒子を用いた場合、成形助剤の平均粒径は $0.1\sim 10\text{mm}$ とすることができる。上述したように、担持材料粒子に複合化される複合組成物は例えば $0.01\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度の被膜として形成されるため、当該成形助剤の平均粒径は、高分子材料粒子の平均粒径とほぼ同じものとなる。平均粒径が $0.1\text{mm}$ 未満の場合、当該成形助剤の製造が困難になる場合がある他、高分子材料基質へ配合した場合に偏在が生じて可塑化効果が低下したり、高分子材料基質の性能が特にその偏在領域において低下したりする場合がある。また、 $10\text{mm}$ を超える場合、配合した成形助剤粒子の分布が不均一になる場合がある他、高分子材料基質の特性が低下したりする場合がある。なお、高分子材料粒子を用いた場合の成形助剤の平均粒径は、 $0.01\sim 50\text{mm}$ 程度の範囲とすることも可能であり、好ましくは $0.3\sim 5\text{mm}$ 程度とすることができる。

【0015】なお、高分子材料粒子としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（ABS）等の汎用樹脂、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリカーボネート（PC）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド（PA）等のエンジニアリングプラスチック及びPC/ABSアロイ、PC/PBTアロイ、PC/PETアロイ、PC/エラストマー、PA/PP、PA/エラストマー等のポリマーアロイ等の粉末粒子を用いることができる。

【0016】一方、本発明の第1の構成としての成形助剤は、上述のように担持材料粒子に、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを少なくとも含有する複合組成物を複合化した構成のものであるが、第2の構成として、担持材料粒子を用いずに、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを少なくとも含有する複合組成物とすることもできる。この場合、複合組成物は、例えば平均粒径 $0.005\sim 500\mu\text{m}$ 程度の単体の粒状組成物として構成することもできる。これら第2の構成の成形助剤は、第1の構成と同様、高分子材料を成形する際の可塑化工程において、高分子材料の熔融温度を低下させる、もしくは所定の温度での高分子材料の粘度を低下させることが可能となる。なお、担持材料粒子を気体とすることも可能で、この場合、上記複合組成物を中空状に形成したものと捉えることができる。

【0017】上記第1の構成における複合組成物、又は第2の構成における粒状組成物には、炭素成分を含ませることができる。炭素成分を含む場合、当該成形助剤を高分子材料基質に複合させる際のなじみ性（親和性、すなわち相溶性）を向上させ、高分子材料に対して当該成形助剤を均一に分散させることが可能となる。

【0018】本発明の成形助剤においては、使用する高分子材料基質にもよるが、概ね高分子材料基質100重量部に対して、上記第1の構成の成形助剤を例えば15～60重量部使用することで十分な可塑化効果を得ることが可能である。15重量部未満の場合、高分子材料基質の成形時の可塑化効果が低減する場合があります。また、60重量部を超えると、高分子材料基質を成形した場合に、その高分子材料の性質が低下したり、成形された高分子材料が外観不良を起こしたりする場合がある。なお、第1の構成の成形助剤の配合量は、好ましくは20～60重量部、さらに好ましくは30～50重量部にするのがよい。

【0019】一方、上記第2の構成の成形助剤は、高分子材料基質100重量部に対して、例えば1～20重量部使用することで十分な可塑化効果を得ることが可能である。該配合量は、好ましくは2～10重量部、さらに好ましくは2～5重量部にするのがよい。

【0020】また、本発明の成形助剤は、粘度評価試験

として、上記第1の構成の成形助剤50重量部をポリプロピレン100重量部に配合し、これを180℃の条件にて測定した粘度の値が、ポリプロピレンの180℃における粘度の値の10～95%となることを特徴とする。上記成形助剤を配合した場合の粘度が、配合する前のポリプロピレンの粘度の10%未満となる場合、ポリプロピレンの流動性が大きすぎて成形が困難となる場合がある。また、95%を超えるものでは、その可塑性効果が不十分で成形助剤としての寄与が小さくなる。なお、上記範囲は好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～80%程度とすることができる。

【0021】一方、第2の構成の成形助剤1～10重量部をポリプロピレン100重量部に配合し、これを180℃の条件にて測定した粘度の値は、ポリプロピレンの180℃における粘度の値の10～95%となる。なお、上記範囲は好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～80%程度とすることができる。

【0022】次に、本発明の高分子複合体は、上述した成形助剤が基質となる高分子材料（高分子材料基質）に対し複合化された構成で、その基質としての高分子材料を軟化させて所期の二次形状に再成形するための仮成形体、いわゆるマスターバッチとして使用することもできる。このようなマスターバッチは、射出成形機などの種々の成形機において、流動性の高い成形用素地として活用することができ、ひいては成形工程の簡略化と高効率化に大きく寄与する。また、この高分子複合体を所定の形状に成形した高分子成形体には、上記担持材料粒子、及び珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する複合組成物が含まれ、これらの含有率は上述のように高分子材料基質の性質を低下させることのない程度のものでされている。

【0023】上記のような成形助剤の製造方法としては、いわゆるゾルゲル法を用いることができる。以下、ゾルゲル法について詳しく説明する。

【0024】ゾルゲル法は、例えば、金属元素及び／又はSiの無機化合物を溶媒中に分散及び／又は溶解させた溶液（例えば、アルコキシド溶液）から発生するゾル状組成物を担持材料粒子と接触させる工程と、ゾル状組成物を乾燥させる工程とを少なくとも含み、ゾル状組成物の乾燥により生成するゲル状組成物（複合組成物）を担持材料粒子と複合化させて成形助剤粒子を得るものである。このようなゾルゲル法は、簡便な上、特別な装置を必要とすることもないため、製造コストを大幅に低減することが可能である。なお、上記製造方法において、ゾル状組成物を担持材料粒子と接触させる工程は、担持材料粒子をゾル状組成物に浸漬する方法や、担持材料粒子に対してゾル状組成物を吹き付ける方法等を採用することができる。

【0025】また、上記ゾルゲル法を用いた製造方法は、具体的には担持材料粒子とゾル状組成物との混合物

を作る混合工程と、その混合物から溶媒を蒸発させて乾燥組成物となす乾燥工程とを含むものとして行うことができる。これは、例えば所定の容器にゾル状組成物を入れ、これに担持材料粒子を浸漬して混合物とした後に、その混合物から溶媒を蒸発させるものであり、その混合物を液切りすることなく溶媒を蒸発・乾燥させることができるため非常に簡便な方法である。なお、上記乾燥工程としては、加熱乾燥又は真空乾燥、及びそれらの併用により行うことができる。さらには、担持材料粒子の集積体に振動及び／又は攪拌を加えながら、これにゾル状組成物を接触させつつ行うこともできる。この場合、集積体の振動及び／又は攪拌により乾燥効率が向上し、乾燥時間を短縮することが可能となる。一方、担持材料粒子にこれよりも大径の打撃メディアを混在させ、それら担持材料粒子と打撃メディアとの集積体に振動及び／又は攪拌を加えるものとして行うこともでき、この場合、乾燥時間を一層短縮することが可能である。また、担持材料粒子を用いずゾルゲル法による粉末を前記方法により製造することが可能である。

【0026】次に、上記ゾル状組成物は、金属元素及び／又はSiのアルコキシドを加水分解することにより製造するのがよい。このようなアルコキシドを加水分解させて生成したゾル状組成物には、金属及び／又はSiが酸化物等の形態で含有され、さらにアルコキシドに由来する炭素成分が残存することとなる。

【0027】上記ゾル状組成物を作るための溶媒はアルコールを用いることができる。アルコールは比較的低沸点であるため、乾燥工程が短時間で実行できる利点を備えている。このようなアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。その他の溶媒としては、アセトン、アセチルアセトン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、その他の鎖状炭化水素系溶媒、及びこれらの混合溶媒（アルコールとの混合溶媒も可）を用いることができる。例えば、ケトン系の溶媒はアルコキシドを安定化した状態で分散ないし溶解させることが可能であり、比較的低沸点のため乾燥工程を短時間で実行することができる。また、炭化水素系の溶媒は含水率が低いため、アルコキシドを安定化した状態で分散ないし溶解させることが可能であり、均一な膜厚のゲル状組成物（複合組成物）被膜を形成することができる。

【0028】なお、ゾル状組成物を作るための溶媒の配合量を25～98重量%、アルコキシドの配合量を0.5～40重量%程度にすることができる。溶媒の配合量が25重量%未満の場合は、アルコキシドが均一に分散及び／又は溶解されにくくなることがあり、結果としてゾル状組成物が担持材料粒子に複合化されにくくなり、例えばゲル状組成物の複合化が不均一になったりする場合がある。また、溶媒の配合量が98重量%を超える

と、溶媒を蒸発させる乾燥工程に長時間を要する場合があり、また、無駄な溶媒を消費するためコスト高となる。一方、アルコキシドの配合量が0.5重量%未満の場合、成形助剤としての可塑性効果が低下する場合がある。また、アルコキシドの配合量が40重量%を超えると、アルコキシドの溶媒への分散性及び／又は溶解性が低下し、ゾル状組成物が担持材料粒子に対して均一に複合化しにくくなる場合がある。

【0029】上記アルコキシドは、Si及び／又はTiを必須成分とするのがよい。Si及び／又はTiをアルコキシドの成分として用いると、加水分解されて生成する例えば $\text{SiO}_2$ や $\text{TiO}_2$ 等の酸化物が耐熱性、耐薬品性に優れたものとなる。また、これらSi及び／又はTiを含むアルコキシドはゲル化しにくい、安定した状態のゾル状組成物を得ることが可能である。なかでも、特にSiは、生成する酸化物の安定性、ゾル状組成物の安定性等を考慮すると、アルコキシド成分として最も優れている。なお、Siを用いたアルコキシドとしては、例えばテトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )等を用いることができ、Tiを用いたアルコキシドとしては、例えばチタンイソプロポキシド( $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ )等を用いることができる。また、上記以外の成分としては、例えば、Cu、Al、Zn、Ni及びZrの1種又は2種以上を含有するもの、あるいはその他の遷移元素を含有するもの等を採用することもでき、この場合、例えば、アルミニウムイソプロポキシド( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ )等を用いることができる。なお、アルコキシドの構成成分は目的に応じて変化させることが可能で、この場合、形成されるゲル状組成物被膜の性質がそれぞれ異なるものとなる。

【0030】一方、上記ゾル状組成物には、無機酸又は有機酸の金属塩を配合することができ、その配合によりゾル状組成物を安定化することが可能である。この場合、金属塩のカチオン金属元素は、Cu、Al、Zn、Ni、Fe、Ti及びZrの1種又は2種以上を含有しているのがよく、また、アニオン成分の特に無機酸としては、酸性気体を水に溶解して得られる酸（以下、酸性気体ベース無機酸という）が使用されているのがよい。なお、カチオン金属元素としては、上記以外のその他の遷移元素を用いることも可能で、上記酸性気体とは、水に溶解したときに酸性を示す気体のことをいう。酸性気体ベース無機酸としては、例えば硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、及び炭酸の1種又は2種以上を使用することができる。なお、上記金属塩の具体例としては、硝酸銅( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸亜鉛( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )等を例示することができる。また、上記の無機酸以外にも、例えば、有機酸としてシュウ酸、酢酸等を用いることも可能である。

【0031】上記ゾル状組成物中の金属塩の配合量は95重量%以下とするのがよい。金属塩の配合量が95重

量%を超えると、成形助剤としての可塑性効果が低下する場合がある。なお、ゾル状組成物において、アルコキシドの重量配合率をWA、金属塩の重量配合率をWBとしたときに、WA/WBが0.01~30の範囲にて設定されていることが好ましい。WA/WBが0.01未満の場合、若しくはWA/WBが30を超えると、成形助剤としての可塑性効果が十分に得られなくなる場合がある。

【0032】上記ゾル状組成物は、溶媒としてのアルコールを25~98重量%と、アルコキシドとしてのシリコンアルコキシドを0.5~40重量%と、金属塩としての硝酸金属塩を5~95重量%と、水0.1~20重量%とが配合されたものを使用するのがよい。このような各配合量にてゾル状組成物を形成すると、上記ゾルゲル法による担持材料粒子へのゲル状組成物の複合化を均一にすることが可能となる。

【0033】また、上記無機酸の金属塩を結晶水を含む水和物とし、上記ゾル状組成物は、溶媒としてのアルコールを25~98重量%と、アルコキシドとしてのシリコンアルコキシドを0.5~40重量%と、金属塩としての硝酸金属塩を5~95重量%とを配合したものを使用することもできる。

【0034】上記製造方法においては、例えば、上記金属塩をアルコールに分散及び／又は溶解させて第一溶液を作る工程と、その第一溶液にアルコキシドを分散及び／又は溶解させて第二溶液となす工程と、その第二溶液に水を加えてゾル状組成物となす工程とを含むものとすることができる。このように、アルコールに対して金属塩、アルコキシドを順に分散及び／又は溶解し、その後の第二溶液に水を加える各工程を段階的に行うことにより、ゾル状組成物を効率良く製造することが可能となる。なお、例えば、水又はアルコール等の溶媒にアルコキシドを分散及び／又は溶解しておき、それに金属塩及びアルコール又は水等の溶媒を加えたりすることも可能で、ゾル状組成物がゲル化しない条件であれば、上記各工程の順序は任意に変更することが可能である。

【0035】次に、ゾル状組成物の乾燥は、40~250℃の範囲にて行うのがよい。40℃未満の場合は、ゾル状組成物の乾燥に長時間を要してしまう場合があり、250℃を超えると、ゾル状組成物が分解してしまう場合がある。なお、減圧乾燥を行う場合は、温度及び圧力を、ゾル状組成物が安定に担持材料に残存（付着）するように調整する必要がある。

【0036】次に、ゾル状組成物中に担持材料粒子を浸漬することにより混合物を作り、その混合物を液切りすることなく乾燥させる工程を行う場合、例えば、ゾル状組成物1リットル当りの担持材料粒子の混合量は、1g~20kg程度とするのがよい。1g未満の場合、成形助剤粒子の製造効率が低下し、また、20kgを超えると、単位担持材料粒子当たりに対するゾル状組成物の複合量が少なくなり、成形助剤としての可塑性効果が低減



する場合がある。なお、上記混合量は、好ましくは1 kg～10 kg程度にするのがよい。

【0037】なお、担持材料粒子を用いずに、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを少なくとも含有する粒状組成物として構成される成形助剤の製造方法は以下のようになる。すなわち、上記製造方法と同様にゲル状組成物を製造し、これを担持材料粒子に複合化させることなく解砕、粉碎により粒状形態とすれば、該粒状組成物として構成される成形助剤が製造できる。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。図1は、本発明の成形助剤の一実施例を概念的に示す模式図である。成形助剤粒子10は、珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する複合組成物2が担持材料粒子1に複合化された構成を有し、前述したゾルゲル法により製造することができる。なお、粒子10は模式的に球状に描いているが、製法により形状は種々に変化し、必ずしも球状とはならないことも多い。

【0039】複合組成物2と担持材料粒子1との複合化の形態は、例えば、図1(a)に示すように、複合組成物2が担持材料粒子1の表面をほぼ全体にわたって均一に被覆された状態が、成形助剤としての可塑性効果の発揮という点に関して最も望ましいといえる。ただし、良好な可塑性効果が維持できる範囲内にて、図1(b)に示すように、担持材料粒子1の表面に複合組成物2が部分的に付着し、一部の表面が未被覆となって露出している形態であってもよい。また、化合物バルク中に成形助剤粒子10を分散させた塊状物を、粉碎又は解砕すれば、例えば図1(c)のような構成の不定形の成形助剤粒子10となることもある。いずれにしても、上記のような複合粒子10を例えば高分子材料（高分子材料基質）に配合することで、該高分子材料基質の成形時に可塑性を促進し、その粘度を低下することが可能となる。

【0040】なお、担持材料粒子1は、本実施例においては平均粒径50 μmの水酸化アルミニウム粒子が用いられているが、材質はこれに限定されるものではなく、その他の無機材料系粒子又は金属材料粒子、さらには高分子材料粒子を用いることも可能である。平均粒径も、無機材料系粒子、金属材料粒子に関しては、例えば0.05～500 μm程度、高分子材料粒子に関しては、例えば0.01～10 mm程度のものを使用することが可能である。

【0041】一方、図2に示すように、成形助剤粒子10とともに従来からある可塑剤11を混合して、これを高分子材料基質に配合することも可能である。この場合、成形時において、成形助剤粒子10の可塑性効果に加えて、可塑剤11の効果も相乗的に加わるため、その成形加工性（粘度低下、成形温度低下）はさらに向上するものとなる。

【0042】他方、図7に示すように、前述したゾルゲル法により製造されるゲル状化合物（粒状組成物）のみからなる成形助剤310を高分子材料基質50に配合し、該高分子材料基質50を成形加工することもできる。成形助剤310は珪素成分及び／又は金属成分と酸素とを含有する化合物にて構成され、この場合も、図8に示すように、従来からある可塑剤11とともに配合することができ、この成形助剤粒子310の平均粒径は、例えば0.005～500 μm程度、さらに好ましくは0.01～100 μm程度のものを使用することができる。

【0043】図3(a)に示すように、上記のような成形助剤10、310は、単独で、あるいは必要に応じて、別の可塑剤、充填剤、顔料や染料等の着色剤、分散剤等とともに、基質となるべき高分子材料（本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している）41中に配合・混練されてコンパウンド（高分子複合体）531とされる。コンパウンド531は、例えばペレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子32とすることができる。

【0044】マスターバッチ粒子32は、例えば球換算した直径による寸法にて0.1～10 mm程度（例えば1～4 mm程度）の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子32の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図3(b)に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状33に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状（例えば円柱状）形態の粒子を得ることができる。なお、図3(c)及び(d)は、マスターバッチ粒子32の別の形状例を示しており、前者は球状のもの（例えば型成形等により製造できる）、後者はフレーク状のもの（例えばシート状物の破砕・整粒により製造できる）を示すが、これに限定されるものではない。

【0045】以下、上記マスターバッチを用いた成形体（二次成形体）の製造方法（成形方法）を、図4に示すような射出成形を採用する場合を例にとりて説明する。射出成形装置501は、成形部502、その成形部502に熔融樹脂を供給するスクリュ式射出装置等の射出装置503等により構成される。成形部502は、金型505、その金型505を型締め及び型開きするための、カムもしくはクランク機構等の機械式駆動機構や油圧シリンダ等の流体圧機構等で構成される駆動機構506を備えるとともに、熔融樹脂を金型505に供給するランナ521には、スプル503aを介して射出装置503の射出ノズル503bが接続されている。

【0046】射出装置503は、バンドヒータ508等の熱源で加熱される加熱シリンダ507内に、シャフト512を介して油圧モータ513により駆動される供給用のスクリュ509が収容され、これにマスターバッチPを供給するホッパ510が備えられたものである。ス

クリュ５０９を回転させることによりホッパ５１０からマスターパッチＰが供給され、加熱シリンダ５０７内で加熱により溶解されて熔融コンパウンドとなり、溜まり部５０７ａ内に溜められる。その後、スクリュ５０９を油圧シリンダ５１１により所定距離前進させると、ノズル５０３ｂからランナ５２１を通過して金型５０５内に所定量の熔融コンパウンドが射出される。

【００４７】図５に示すように、金型５０５のキャビティ５０５ａ内に射出された熔融コンパウンドＣは冷却工程を経て凝固し、これを型開きすることにより、キャビティ形状に対応した高分子成形体としての二次成形体３６が得られる。

【００４８】上記成形工程において、加熱シリンダ５０７内で加熱される高分子複合体（マスターパッチ）には上述した成形助剤１０、３１０が含まれているため、その加熱温度が低く設定（例えば高分子材料基質をポリプロピレンとした場合に１７０～２５０℃程度）することが可能である。

【００４９】なお、図６（ａ）に示すように、上記マスターパッチ粒子３２を単独で使用して成形体を得るようにしてもよいが、同図（ｂ）に示すように、マスターパッチ粒子３２の高分子材料基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子４０を適量配合することにより二次成形体を製造することもできる。この場合、二次成形体中の成形助剤１０、３１０の含有率は、マスターパッチ粒子３２中の成形助剤１０、３１０の含有率と、そのマスターパッチ粒子３２に対する希釈高分子材料粒子４０の配合比率によって定まる。

【００５０】なお、このような希釈用のマスターパッチ粒子３２中の、成形助剤１０、３１０の含有率は、例えば重量比率にて１０～６０重量％程度と高いが、成形助剤粒子をこのような高い含有率にて高分子材料基質中に均一分散させるために、分散剤を配合することが望ましい。分散剤としては、例えば金属セッケンを好適に使用することができる。金属セッケン分は、例えば有機酸成分が、ナフテン酸（ナフテート）、ラウリン酸（ラウレート）、ステアリン酸（ステアレート）、オレイン酸（オレエート）、２－エチルヘキサニック酸（オクテート）、あまに油あるいは大豆油脂肪酸（リノレート）、トール油（トールート）、ロジン等（レジネート）からなるものを例示できる。また、金属の種類は下記のようなものを例示できる。

- ・ナフテネート系（Ａｌ、Ｃａ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｚｎ等）
- ・レジネート系（Ａｌ、Ｃａ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｚｎ等）
- ・リノレート系（Ｃｏ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｍｎ等）
- ・ステアレート系（Ｃａ、Ｚｎ等）
- ・オクテート系（Ｃａ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｚｎ等）

・トールート系（Ｃａ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｐｂ、Ｍｎ、Ｚｎ等）

これらのうち、ステアリン酸Ｃｕやステアリン酸Ｚｎを、分散効果に特に優れた金属セッケンの具体例として挙げる事ができる。なお、金属セッケンの複合材料中への配合量は、多すぎると材料強度や均質性に問題が生じ、少なすぎると分散効果が不十分となるので、これらの不具合が生じないように、例えば０．０１～３重量％（例えば０．３重量％）の範囲内にて選定するのがよい。

#### 【００５１】

【実施例１】（実施例１）金属塩として硝酸亜鉛六水和物（ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）２１．９３ｇをエタノール２０ｍｌ中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシラン（ $Si(OC_2H_5)_4$ ）を６．９４ｇ加え、次いで純水４．１８ｇを滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物中に担持材料粒子として平均粒径５５μｍの水酸化アルミニウム７５ｇを入れ、攪拌しながら混合した。その後、１１０℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物のコーティング被膜を形成し、図１に対応する成形助剤を得た。なお、コーティング被膜の成分を推定するために、ゾル状組成物のみを乾燥したゲル状組成物を分析したところ、Ｓｉ、Ｚｎ、Ｏ、Ｎ及びＣの各元素を含有した化合物となっていることがわかった。

【００５２】上記成形助剤とポリプロピレン（グラントポリマー製：Ｊ７０８Ｐ）のパウダーとを混合し（ポリプロピレン１００部に対し、水酸化アルミニウム成分３０部（成形助剤としては３６．８６部））、（株）島津製作所製フローテスタＣＦＴ－５００を用いて粘度測定を行った。

【００５３】（実施例２）実施例１と同様の組成、方法で作製したゾル状組成物に、平均粒径５５μｍの水酸化アルミニウム１２５ｇを入れ、攪拌しながら混合した。その後、１１０℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物のコーティング被膜を形成し、図１に対応する成形助剤を得た。この成形助剤とポリプロピレン（グラントポリマー製：Ｊ７０８Ｐ）のパウダーとを混合し（ポリプロピレン１００部に対し、水酸化アルミニウム成分５０部（成形助剤としては５７．２５部））、（株）島津製作所製フローテスタＣＦＴ－５００を用いて粘度測定を行った。

【００５４】（実施例３）実施例１と同様のゾル状組成物（なお、溶媒としてのエタノールを５０ｍｌとしている）中に、担持材料粒子として平均粒径１．０μｍの水酸化アルミニウム１２５ｇを入れ、攪拌しながら混合し、その後、１１０℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させて水酸化アルミニウム表面にゲル状組成物のコーティング被膜を形成し本発明の成形助剤を得た。この成形助

剤とポリプロピレン（グラントポリマー製：J708P）のパウダーとを混合し（ポリプロピレン100部に対し、水酸化アルミニウム成分50部（成形助剤としては56.52部））、（株）島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて粘度測定を行った。

【0055】（実施例4）金属塩として硝酸亜鉛六水和物（ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）21.93gをエタノール35ml中に入れ、溶解させた。その液中にテトラエトキシシラン（ $Si(OC_2H_5)_4$ ）を6.94g加え、次いで純水4.18gを滴下し、液を攪拌することでゾル状組成物を作製した。このゾル状組成物を160℃の乾燥器に入れ、溶媒分を揮発させてゲル状組成物となし、これを粉砕して微粉末状の図7に対応する成形助剤を作成した。なお、ゲル状組成物を分析したところ、Si、Zn、O、N及びCの各元素を含有した化合物となっていることがわかった。

【0056】上記成形助剤とポリプロピレン（グラントポリマー製：J708P）のパウダー、及び平均粒径1.0μmの水酸化アルミニウムとを混合し（ポリプロピレン100部に対し、成形助剤5.86部、水酸化ア

ルミニウム成分50部）、（株）島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて粘度測定を行った。

【0057】（比較例1）平均粒径1.0μmの水酸化アルミニウムと、上記実施例と同様のポリプロピレンパウダー（ポリプロピレン100部に対し、水酸化アルミニウム50部）とを混合し、（株）島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて粘度測定を行った。

【0058】（比較例2）上記実施例と同様のポリプロピレンペレットについて、（株）島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて粘度測定を行った。

【0059】（比較例3）上記実施例と同様のポリプロピレンの粉末について、（株）島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて粘度測定を行った。

【0060】上記実施例1～4、及び比較例1～3の結果を表1にまとめる。さらに、測定温度に対して、各実施例及び比較例のサンプルの粘度（Pa・s）をプロットしたグラフを図9に示す。

【0061】

【表1】

温度 (℃)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
165	54.23	66.26	89.6	103.2			
170	46.06	55.0	71.87	77.58			342.5
175	37.34	43.205	59.83	66.34	110.2	82.55	65.05
180	15.61	29.09	48.59	54.02	93.61	65.5	48.38
190					74.11	47.3	44.71

【0062】これらの結果より、本発明の成形助剤を配合したポリプロピレンの粘度は、各温度において、成形助剤を配合していないポリプロピレンの粘度よりも低下していることが分かる。また、ゾル状組成物がコーティングされていない水酸化アルミニウムをポリプロピレンに配合した比較例1については、その粘度が比較例2、3のポリプロピレン単独の粘度よりも上昇している。これらの結果から、本発明の成形助剤は、担持材料粒子に複合化される珪素成分及び／又は金属成分と酸素とから構成される複合組成物が高分子材料基質の可塑性に大きく寄与していることが分かる。

【0063】なお、本明細書において「主成分」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の成形助剤の一実施形態をいくつか例示して示す模式図。

【図2】成形助剤粒子に別の可塑性剤を配合して使用する例を示す模式図。

【図3】本発明の成形助剤を配合した高分子複合体から

なるマスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図4】射出成形機の一例を示す断面模式図。

【図5】射出成形により成形体を製造する一例を示す工程説明図。

【図6】マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

【図7】本発明の成形助剤の異なる形態を示す模式図。

【図8】図7の成形助剤粒子に別の可塑性剤を配合して使用する例を示す模式図。

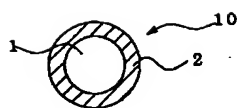
【図9】実施例1～4、比較例1～3から得られた粘度値を温度に対してプロットしたグラフ。

【符号の説明】

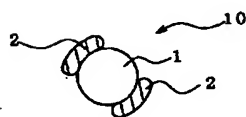
- 1 担持材料粒子
- 2 ゲル状組成物（組成物）
- 10, 310 成形助剤粒子（成形助剤）
- 32 マスターバッチ（高分子複合体）
- 36 二次成形体（高分子成形体）
- 50 高分子材料基質

【図1】

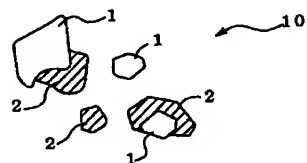
(a)



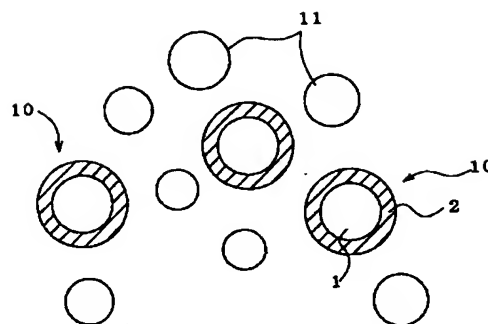
(b)



(c)

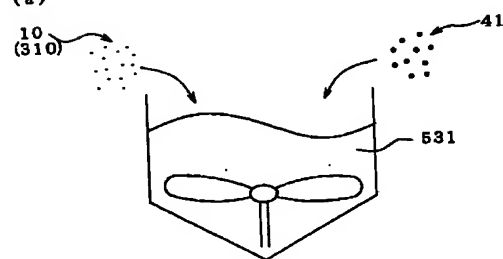


【図2】

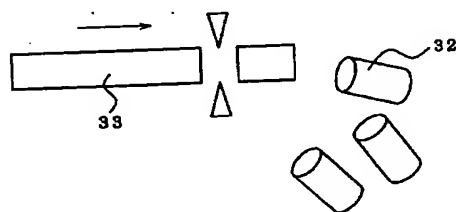


【図3】

(a)



(b)



(c)

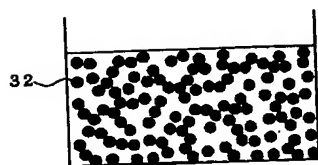


(d)

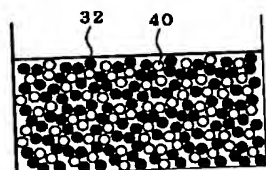


【図6】

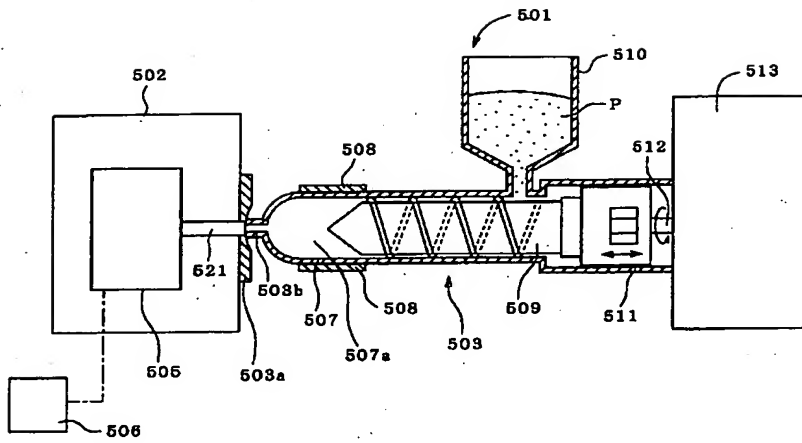
(a)



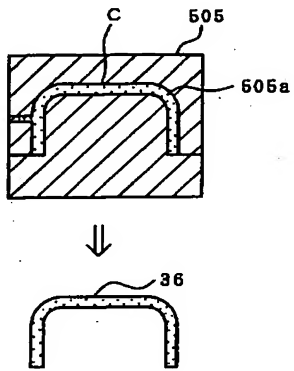
(b)



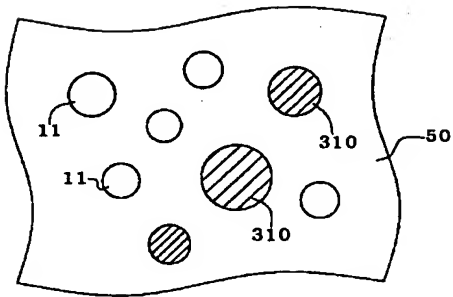
【図4】



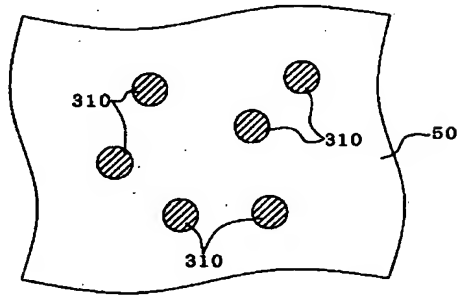
【図5】



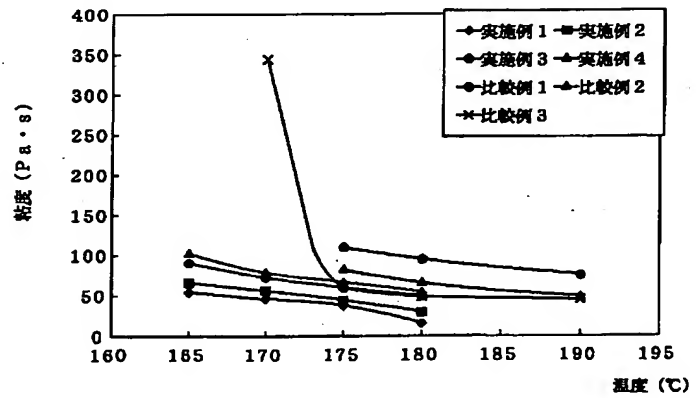
【図8】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. 7

識別記号

C O 8 L 23/10  
101/00

F I

C O 8 L 23/10  
101/00

ターマコード' (参考)

(72)発明者 伊藤 寿国

愛知県名古屋市中昭和区高辻町11番15号 石  
塚硝子株式会社内

F ターム(参考) 4F070 AA15 AB09 AC14 AC15 AD04  
AD07 AE02 EA04  
4G072 AA28 AA38 AA41 BB05 CC10  
GG02 GG03 HH30 JJ11 JJ30  
LL11 MM01 PP17 QQ09 RR05  
RR12 TT01 UU09  
4G076 AA02 AA10 AA18 AA24 BC02  
BC08 BF05 CA02 CA26 DA02  
DA30  
4J002 AA011 AA012 BB032 BB121  
BB122 BC032 BG102 BN152  
CF062 CF072 CG002 CH072  
CL002 DA056 DA066 DE076  
DE146 DE236 DF006 DG056  
DH056 DJ016 DJ036 DJ046  
DJ056 DK006 FA082 FA086  
FB072 FB076 FB082 FB086  
FB092 FB096 FB162 FB166  
FD022 FD026